I.

ÜBER DIE BROMIERUNG DER 1-DIAZO-2-OXY-NAPHTALIN-4-SULFOSÄURE

II.

DIE HERSTELLUNG FARBIGER PHOTOGRAPHISCHER BILDER AUF GEWEBEN

VERKÜRZTE FASSUNG DER

INAUGURALDISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN
ABTEILUNG DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

MARIO MICHELS

AUS ANTAGNOD D'AYAS (PROV. DI AOSTA) ITALIEN

BASEL 1933

BUCHDRUCKEREI FRIEDRICH REINHARDT AG., BASEL

I.

ÜBER DIE BROMIERUNG DER 1-DIAZO-2-OXY-NAPHTALIN-4-SULFOSÄURE

II.

DIE HERSTELLUNG FARBIGER PHOTOGRAPHISCHER BILDER AUF GEWEBEN

VERKÜRZTE FASSUNG DER

INAUGURALDISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN
ABTEILUNG DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL

VON

MARIO MICHELS

AUS ANTAGNOD D'AYAS (PROV. DI AOSTA) ITALIEN

BASEL 1933

BUCHDRUCKEREI FRIEDRICH REINHARDT AG., BASEL

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren Dr. P. Ruggli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 2. März 1933

Prof. Dr. Max Reinhard,
Dekan.

Herrn Mario Michels wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 2. März 1933 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltlichen Arbeiten mit dem Titel:

Ueber die Bromierung der 1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure mit einem Anhang über die Bromphtalsäuren —

L'emploi des colorants pour l'impression photographique sur tissus. Etudes sur les mordants pour colorants basiques (1927)

können eingesehen oder entliehen werden:

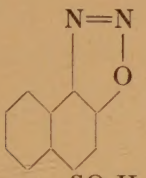
1. Im Chemischen Institut der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

I.: Ueber die Bromierung der 1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure
Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta
Bd. XIV. Heft 4. Jahr 1931.

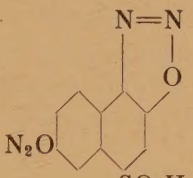
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ueber die Bromierung der 1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure.

Die Diazoverbindung der 1-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure oder Böniger-Säure hat bekanntlich eine ringförmige Diazoxydstruktur im Sinne der Formel I. Darauf beruht ihre große Beständigkeit, welche es erlaubt, diese «Diazoxydsäure» in technischem Maßstabe zu nitrieren oder zu bromieren.



I



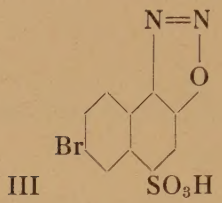
II

In einer früheren Mitteilung [1]) ist gezeigt worden, daß die Nitrierung, entgegen früheren Vermutungen, in einer β-Stellung der freien Naphtalinhälfte erfolgt, indem die Nitrogruppe im Sinne der Formel II in die 6-Stellung eintritt. Es wurden dort auch die theoretischen Gründe für diese Tatsache angegeben; diese liegen in dem dirigierenden Einfluß der 2-ständigen Hydroxylgruppe, welche bei besetzter 1-Stellung ihren Einfluß durch beide Kerne hindurch auf die amphi-Stellung (6-Stellung) erstreckt und dadurch diese β-Stellung reaktionsfähiger macht als die α-Stellungen.

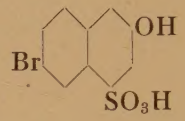
Es war nun von Interesse, festzustellen, ob auch die Bromierung der 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfolsäure (I) zu einer Substitution in 6-Stellung führt (Formel III). Diese Annahme hat sich in der Tat bestätigt, so daß im folgenden überall die definitiven Formeln eingesetzt sind. Die Bromierung geschieht nach dem D.R.P. 236 656 [2]) der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz in Basel derart, daß man die Diazoverbindung in Chlorsulfonsäure einträgt und nach Zusatz von Brom 10 Stunden auf 60 bis 65° erhitzt; die Reaktion kann auch nach Anteigen der Diazo-

[1]) Helv. 12, 1034 (1929).
[2]) Frdl. 10, 788.

verbindung mit Schwefelsäure-Monohydrat durch Zusatz von Brom und etwas Jod unter langsamem Erwärmen auf 70—75° innerhalb 20 Stunden ausgeführt werden.



III



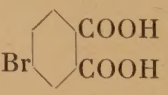
IV

Für die Versuche wurde teils ein reines Präparat, teils ein techniches Produkt benutzt, welch letzteres vor der Verarbeitung aus wäßriger Lösung mit Salzsäure umgefällt wurde. Für die Ueberlassung beider Proben sprechen wir der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz in Basel unseren verbindlichsten Dank aus.

Zunächst wurde durch Verkochen der reinen Brom-diazoxydsäure (III) mit Alkohol und Cuprooxyd-Paste der Diazo-stickstoff eliminiert und die bisher noch nicht bekannte 6-Brom-2-naphtol-4-sulfosäure (IV) erhalten, die in Form ihres schön kristallisierten Natrium- oder Kaliumsalzes isoliert wurde.

Es wurde nun versucht, die Sulfogruppe mit Natriumamalgam abzuspalten, wobei man 6-Brom-2-naphtol erwarten sollte. Das erhaltene Produkt war nicht ganz einheitlich. Es konnte teilweise β-Naphtol gefunden werden, welches durch Eliminierung des Broms entstanden ist, doch konnte nach wiederholtem Umkristallisieren auch eine kleine Menge 6-Brom-2-naphtol in Form seiner Benzoylverbindung nachgewiesen werden. Daß die Ausbeute gering ist, beruht wohl zum Teil auf der Schwierigkeit der Trennung.

Wir gingen weiterhin zur Oxydation der Brom-naphtolsulfosäure über und erhielten eine Brom-phtalsäure, die sich durch die Mischprobe als identisch mit β-Brom-phtalsäure (4-Brom-benzol-1,2-dicarbonsäure) der Formel V erwies. Da eine 7-Stellung des Bromatoms, welche ebenfalls zur 4-Brom-phtalsäure führen müßte, aus theoretischen und experimentellen Gründen nicht in Betracht kommt, ist damit die 6-Stellung des Bromatoms im Bromierungsprodukt der Diazo-Böniger-Säure entsprechend Formel III klargestellt.



V

Experimenteller Teil.

Reinigung der 6-Brom-1-diazo-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel III).

Reine Präparate der Brom-diazoxydsäure können direkt zu den folgenden Reaktionen verwendet werden, technische müssen durch Umfällen mit Säure gereinigt werden. Ein geeignetes Präparat erhielten wir, wenn z. B. 50 g technisches Produkt in 1200 cm^3 Wasser von 60° gelöst und nach erfolgter Filtration portionsweise mit 100 cm^3 10-proz. Salzsäure versetzt wurden. Die Ausbeute an rein gelben Blättchen betrug 33 g. Ein Zusatz von mehr oder konzentrierterer Säure ergab wohl bessere Ausbeute, doch war dies im Interesse der Reinheit nicht zu empfehlen. Die Reinigung kann nach Bedarf wiederholt werden. Während sich unreine Produkte in Lösung schon bei 65° zu zersetzen beginnen, halten die Lösungen der gereinigten Präparate Temperaturen über 80° ohne Stickstoffentwicklung aus. Das feste Produkt zersetzt sich bei etwa 180°.

6-Brom-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel IV).

30 g der gereinigten Brom-diazo-naphtol-sulfosäure werden mit 150 cm^3 90-proz. Alkohol und etwas Cuprooxydpaste am Rückflußkühler langsam auf dem Wasserbad erwärmt. Man mäßigt die Temperatur derart, daß die Stickstoffentwicklung nicht zu lebhaft wird, und bringt erst nach Verlauf von fünf Stunden noch eine weitere Stunde zum eigentlichen Kochen. (Bei einigen Präparaten erwies sich diese Vorsicht als überflüssig, und es konnte von Anfang an gekocht werden.) Hierauf wird die filtrierte rot gefärbte Lösung zur Hälfte abdestilliert und der Rest bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen. Nach völligem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt eine syrupöse Masse, die beim Reiben mit einem Glasstab kristallisiert.

Anstatt die freie Sulfosäure zu isolieren, verwandelten wir sie durch Zusatz von 250 cm^3 gesättigter Kochsalzlösung in ihr Natriumsalz. Nach wenigen Minuten ist die ganze Masse zu einem Kristallbrei erstarrt, der nach einigen Stunden abgesaugt und mit kalter Kochsalzlösung ausgewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 15—16 g; aus der Mutterlauge kann noch ein weiterer Anteil gewonnen werden, doch ist die Substanz sehr leicht löslich und daher die Aufarbeitung immer verlustreich. Die Mutterlauge kann jedoch nach Neutralisation mit Natriumcarbonat zu den unten beschriebenen Oxydationsversuchen verwendet werden.

Die Ausbeute hängt in erster Linie von der Reinheit des Materials ab. Günstig ist anscheinend auch ein Wassergehalt des Alkohols und eine gewisse Langsamkeit der Stickstoffentwicklung, die durch langsames Anwärmen erreicht wird.

Zur Reinigung wurde das Natriumsalz in wenig warmem Wasser gelöst und nochmals mit Kochsalzlösung gefällt. Darauf wurde das abgesaugte und auf Ton möglichst von der Mutterlauge befreite Produkt nochmals aus sehr wenig reinem Wasser umkristallisiert und bei 140° getrocknet.

0,2333 g Subst. gaben 0,1695 g $BaSO_4$
0,2436 g Subst. gaben 0,1414 g AgBr
0,4109 g Subst. gaben 0,0862 g Na_2SO_4
$C_{10}H_6O_4SBrNa$ Ber. S 9,87 Br 24,59 Na 7,08%
Gef. S 10,00 Br 24,70 Na 6,75%

Verhalten der 6-Brom-2-naphtol-4-sulfosäure gegen Natriumamalgam.

3 g Brom-naphtol-sulfosaures Natrium wurden in wäßriger Lösung unter allmählichem Zusatz von 300 g 3-proz. Natriumamalgam geschüttelt, wobei die Lösung durch Zusatz von Salzsäure immer schwach sauer gehalten wurde. Nach dem Ausäthern konnte aus dem Aetherrückstand durch Sublimation β-Naphtol in kleiner Menge erhalten werden.

Oxydation der 6-Brom-2-naphtol-4-sulfosäure.

10 g Brom-naphtol-sulfosaures Natrium wurden in 200 cm^3 Wasser gelöst und durch langsame Zugabe einer Lösung von 26 g Kaliumpermanganat in 300 cm^3 warmem Wasser oxydiert; die Reaktion verlief lebhaft unter Wärmeentwicklung. Schließlich wurde die Mischung noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Permanganat verbraucht war. Die Lösung wurde vom ausgefallenen Mangandioxyd abgesaugt und nochmals mit 500 cm^3 warmem Wasser extrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden auf 250 cm^3 eingedampft und nach Zusatz von konz. Salzsäure wiederholt ausgeäthert. Der Aether hinterließ eine klebrige Kristallmasse, die durch Verreiben mit Chloroform gereinigt wurde. Bei einem Präparat lag der Smp. bei 166°, bei einem andern bei 172°.

Da die Angaben der Literatur über den Schmelzpunkt einen ziemlichen Spielraum lassen (166°, 168°, 170,5°), wurde die Säure durch Sublimation im Vakuum in ihr Anhydrid übergeführt. Um eventuell vorhandene Gemische zu trennen, wurde die Sublimation fraktioniert vorgenommen, doch zeigten alle Fraktionen den Smp. 107—108°, entsprechend den Literaturangaben für 4-Brom-phtalsäure-anhydrid. Durch die Mischprobe erwies es sich als identisch mit einem Präparat, welches durch Oxydation von 1,6-Dibrom-2-naphtol und folgende Anhydrisierung erhalten war.

(Das Anhydrid der 3-Brom-phtalsäure schmilzt bei 131°, was wir an einem eigens hierzu dargestellten Präparat bestätigen konnten.)

Bei einem der Oxydationsversuche wurde gelegentlich eine unreine Brom-naphtol-sulfosäure (aus Mutterlaugen) oxydiert. Bei der Anhydrisierung der erhaltenen Säure ergab die Sublimation im Vakuum vor der üblichen Hauptfraktion von 4-Brom-phtalsäure-anhydrid eine kleine Vorfraktion vom Smp. 131°, die aber nicht aus 3-Brom-phtalsäure-anhydrid, sondern aus Phtalsäure-anhydrid bestand, wie durch die Mischprobe erwiesen wurde.

Die Herstellung farbiger photographischer Bilder auf Geweben.

Die Herstellung photographischer Bilder auf Stoff mit Hilfe von Teerfarbstoffen ist bekanntlich auf folgende Weise möglich:

1. Nach den Diazotypverfahren benützt man die Eigenschaft der Diazoverbindungen, sich unter Einwirkung des Lichtes zu zersetzen. — Die Diazotypverfahren lassen sich in drei Kategorien einteilen:

a) Nach dem Verfahren von A. Feer (1889) wird der Stoff mit einem nicht kupplungsfähigen Antidiazosulfonat getränkt, welches durch Lichtwirkung in ein kupplungsfähiges Syndiazosulfonat übergeht. Durch Entwicklung mit einem Amin oder mit einem Phenol wird also der Farbstoff an den belichteten Stellen erzeugt. (Negativ-Positiv.)

b) Nach A. G. Green, C. F. Croß und E. J. Bevan (1890) besteht die lichtempfindliche Schicht aus einer Diazoverbindung, die durch Lichtwirkung zerstört wird. Man entwickelt das Bild, indem man die erhalten gebliebene Diazoverbindung mit einer Komponente kuppelt. (Positiv-Positiv.)

c) Nach M. Andresen (1895) besteht wiederum die lichtempfindliche Schicht aus einer Diazoverbindung. Entwickelt wird aber das Bild an den belichteten Stellen, indem die aus den Diazoverbindungen durch Lichtwirkung entstandenen Phenole mit einer Diazoverbindung gekuppelt werden. (Negativ-Positiv.)

Die Brauchbarkeit dieser Verfahren hängt wesentlich von den Eigenschaften der verwendeten Diazoverbindungen ab, wie Beständigkeit, Kupplungsfähigkeit und Eigenfarbe der zurückgebliebenen Zersetzungsprodukte in den Lichtern des Bildes.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Anzahl der brauchbaren Reagenzien nur gering ist, die erhältlichen Farben nur sehr beschränkt und die Tiefe der erhaltenen Bilder mangelhaft ausfällt. Zudem kommen noch unbefriedigende Echtheitseigenschaften hinzu.

2. Die Indigosole (DH) können ebenfalls zur Erzeugung photographischer Bilder verwendet werden (Positiv-Positiv): man erhält hiermit sehr hübsche und echte Kopien. Leider ist die erforderliche Belichtungsdauer so lang, daß kein technisches Verfahren darauf aufgebaut werden kann.

3. Ein weiteres Verfahren zur Erzeugung photographischer Farbenbilder auf Stoff beruht auf der Lichtempfindlichkeit von Mangani-Salzen. Die nicht belichteten Stellen, wo die Manganisalze erhalten blieben, werden durch Behandlung mit organischen Stoffen, die durch Oxydation Farbstoffe liefern, entwickelt. (Positiv-Positiv.) Die Ergebnisse sind aus leicht ersichtlichen Gründen sehr mangelhaft.

4. Endlich seien noch die Verfahren erwähnt, nach welchen an den belichteten Stellen unlösliche Chromoxyde entstehen, die durch nachträgliche Färbung mit Beizenfarbstoffen zu farbigen Lacken entwickelt werden. Diese Verfahren beruhen auf der bekannten Lichtempfindlichkeit des Ammoniumbichromats in Gegenwart organischer Stoffe.

Wie man aus diesen Ausführungen ersehen kann, hat es nicht an Versuchen gefehlt, auf photographischem Wege farbige Stoffdrucke zu erreichen. Wenn alle die bisherigen Verfahren keine praktische Anwendung gefunden haben, kommt es daher, daß nicht alle technisch erforderlichen Bedingungen erfüllt werden konnten. Ein gutes photographisches Stoffdruckverfahren erfordert nämlich:

1. Haltbarkeit der lichtempfindlichen Schicht,
2. möglichst hohe Lichtempfindlichkeit,
3. möglichst reiche Farbengradationen und Schattierungen,
4. Reinheit der Lichter, die weiß sein müssen,
5. möglichst große Auswahl von Farben,
6. gute Wasch-, Reib-, Bügel- und Lichtechtheit der erhaltenen Kopien.
7. Der Verlauf der Reaktionen darf nicht von Zufälligkeiten abhängig sein.
8. Das Verfahren darf nicht teurer sein als die allgemein ausgeübten mechanischen Stoffdruckverfahren.

Als ich mich diesem Problem zuwandte, versuchte ich durch Lichtwirkung aus einem Beizengrund bestehende Bilder herzustellen, die fähig sind, Farbstoffe zu fixieren. Meine diesbezüglichen Versuche seien in kurzen Zügen hier angeführt:

Stoffbilder, bestehend aus gerbsauren Eisensalzen und deren Färbung mit basischen Farbstoffen.

Dieses Verfahren ist Gegenstand meines D.R.P. 427 505 und wird folgendermaßen ausgeführt:

Zuerst werden die Bilder nach dem positiven Gallussäureverfahren auf Stoff hergestellt. Hierauf färbt man sie mit stark essigsauren Lösungen von basischen Farbstoffen und entwickelt dann die erhaltenen Färbungen in einer siedenden Seifenlösung.

Anstatt von Eisengallusbildern, kann man auch von Blaupausen ausgehen. Letztere werden in einer schwachprozentigen Natronlauge gebadet, um das Berlinerblau in Eisenhydroxyd umzuwandeln. Nach dieser Behandlung werden sie in Wasser gewaschen und durch Tränkung in einer Gerbsäurelösung in gerbsaure Eisenbilder umgesetzt. Hierauf kann, wie oben beschrieben, gefärbt werden.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Bilder sind sehr hübsch in der Wirkung, die Farben sind aber etwas stumpf, auch die Licht- und Waschechtheit läßt noch zu wünschen übrig.

Da dieses Verfahren noch keine ganz befriedigenden Resultate ergab, versuchte ich die Lösung des Problemes auf ganz anderem Wege zu erreichen.

Die Ueberführung eines Silberbildes in ein gefärbtes Bild.

Die Herstellung des Silberbildes: Ein Silberbild auf Stoff kann nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Zum Lichtempfindlichmachen des Stoffes bedient man sich der gleichen Rezeptur wie zur Herstellung von Tageslichtauskopierpapieren (Chlorsilber-, Silbercitrat-, Silberalbuminat-, Eisensalz-Silbernitratmischungen usw.). Je nach der Präparierung des Stoffes erzielt man Silberbilder, die sich bei der Ueberführung in andere Verbindungen verschieden verhalten. Eine eingehende Untersuchung der Silberbilder zeigte mir, daß diese Verschiedenheit des Verhaltens auf den Aggregationszustand des Silbers zurückzuführen ist.

Wenn die lichtempfindlichen Präparate aus unlöslichen Silberverbindungen bestehen, so entstehen an den Bildstellen Silberniederschläge, die nur oberflächlich an der Faser haften, so daß bei Umsetzung derselben die Haftbarkeit fast ganz verloren geht. Um Silberbilder herzustellen, die — ähnlich einer Färbung — ganz in die Faser eindringen, fand ich das Herschelsche Verfahren (Sepiaverfahren) als das geeignetste. Wie bereits erwähnt, besteht das Herschelsche Verfahren darin, daß man Eisenoxydsalze in Verbindung mit löslichen Silbersalzen als lichtempfindliche Schicht verwendet. Die Eisenoxydsalze (Ferrisalze) werden durch das Licht zu Eisenoxydulsalzen (Ferrosalzen)

reduziert. Letztere reduzieren ihrerseits die Silbersalze (zum Beispiel Silbernitrat) zu metallischem Silber. Verwendet man Eisensalze, die krisallisierbar sind (zum Beispiel Ferrioxalat), so werden die anwesenden Silbersalze öfters zu schwarzem, kristallinischem Silber reduziert. Gebraucht man hingegen Eisensalze, welche Kolloide sind (zum Beispiel Ferricitrat oder Ferriammoniumcitrat), so entsteht braunes, kolloides Silber. Die Bilder, welche aus kolloidem, die Faser färbendem Silber bestehen, ergeben die besten Resultate. Die aus kristallinischem Silber bestehenden Bilder hingegen verlieren bei weiterer Behandlung ihre Intensität. Obwohl in der Sepiarezeptur der Zusatz von Gelatine immer angegeben wird, ist dieser bei der Sensibilisierung von Stoff zu vermeiden, da das entstehende Silber sonst verhindert wird, in die Stoffaser einzudringen. Es seien nun einige Rezepte zur Sensibilisierung des Stoffes, unter Berücksichtigung des Härtegrades der damit erreichten Drucke angegeben:

Ferrum citricum ammoniatum viride in Blättchen	100 g
Reine Weinsäure (pulv.)	30 g
Silbernitrat	50 g
Destilliertes Wasser	1000 g

Man löse jedes Salz getrennt und mische erst nachher die verschiedenen Lösungen miteinander. Es ist ratsam, die so entstandene trübe Mischung absetzen zu lassen, um dann die klare überstehende Lösung zu verwenden.

Die beschriebene Lösung ergibt normale Bilder.

Um harte Bilder zu erzielen, verwende man folgende Mischung:

Ferrum citricum ammoniatum viride in Blättchen	100 g
Reine Weinsäure (pulv.)	100 g
Silbernitrat (kristallisiert)	50 g
Destilliertes Wasser	1000 g

Noch härter kopiert folgende Lösung:

Ferrum citricum ammoniatum viride in Blättchen	100 g
Reine Weinsäure (pulv.)	30 g
Kupfersulfat (kristallisiert, reinst)	20 g
Silbernitrat (kristallisiert)	50 g
Destilliertes Wasser	1000 g

Um weiche Bilder zu erzielen, verwende man folgende Mischung:

Ferrum citricum ammoniatum viride in Blättchen	100 g
Zitronensäure, reinst, pulv.	100 g
Silbernitrat (kristallisiert)	50 g
Destilliertes Wasser	1000 g

Noch weicher kopiert folgende Lösung:

Ferrum citricum ammoniatum viride in Blättchen	100 g
Milchsäure (reinst)	30 g
Silbernitrat (kristallisiert)	50 g
Destilliertes Wasser	1000 g

Die weichkopierenden Lösungen sind viel lichtempfindlicher als die hartkopierenden.

Das Bild wird bei Tages-, Sonnen- oder elektrischem Bogenlicht kopiert. Das Kopieren ist eine sehr wesentliche Arbeit, von der das Endresultat am meisten abhängig ist.

Jede lichtempfindliche Lösung verhält sich hierbei etwas anders. Meistens ist bei der Entwicklung des Bildes eine Nachdunklung desselben wahrzunehmen.

Eine weich kopierende Lösung liefert Drucke, die gewöhnlich kräftiger nachdunkeln als jene, welche man mit den hartkopierenden Lösungen erhält.

Für die Intensität der Nachdunklung eines Druckes spielt die Kopiertemperatur die wichtigste Rolle.

Unter Kopiertemperatur versteht man die Temperatur, welche vom Kopiermaterial während der Belichtung angenommen wird.

Oberhalb 50° C ist die Nachdunklung keine bedeutende. Unterhalb 50° C wird die Nachdunklung um so kräftiger, je tiefer die Kopiertemperatur liegt.

Je höher die Kopiertemperatur ist, desto weicher kopiert das Kopiermaterial. Auch die Lichtempfindlichkeit steigt bei erhöhter Kopiertemperatur ein wenig, aber nicht wesentlich.

Bei der Verwendung von Bogenlampen, die gleichzeitig Lichtstrahlen und auch viele Wärmestrahlen aussenden, sind die oben angeführten Bemerkungen von großer Wichtigkeit, da man nicht nur die vom Kopiermaterial angenommene Temperatur beobachten, sondern auch dafür sorgen muß, daß das Kopiermaterial an allen Stellen die gleiche Temperatur annimmt, um Unregelmäßigkeiten zu vermeiden.

Das kopierte Bild wird im Wasser entwickelt; dadurch wird es kräftiger, die überschüssigen Eisen- und Silbersalze werden aufgelöst. Die Silbersalze können nach bekannten Verfahren

zurückgewonnen werden. Ich bediente mich dieser Silberbilder für Reaktionen und Umsetzungen, welche ich im folgenden anführen werde.

Herstellung eines Chromoxydbildes und Färbung desselben mit Beizenfarbstoffen.

Ein mit Salzsäure angesäuertes Bichromat reagiert auf einem Silberbild folgendermaßen:

$$6\,Ag + K_2Cr_2O_7 + 8\,HCl = 6\,AgCl + Cr_2O_3 + 2\,KCl + 4\,H_2O.$$

Sechs Silbermoleküle werden durch ein Chromoxydmolekül ersetzt. Diese Chromoxydmenge ist zu klein, als daß man darauf Beizenfarbstoffe fixieren könnte. Um das Silber mit größeren Mengen von Chromoxyd ersetzen zu können, habe ich die Silberbilder folgenden Reaktionen unterworfen:

$$4\,Ag + 2\,Pb_3(FeCy_6)_2 + 4\,NaCl + 6\,K_2CrO_4 = 6\,PbCrO_4 + 4\,AgCl + \text{lösliche Ferrocyanide.}$$

Auflösung des Silberchlorids mittelst Fixiernatron.

$$6\,PbCrO_4 + 7H_2S = 3\,Cr_2O_3 + 4\,PbS + 2\,PbSO_4 + 7H_2O + S.$$

Vier Silbermoleküle sind auf diese Weise durch drei Chromoxydmoleküle ersetzt worden. Die Bilder erscheinen in brauner Farbe, da sie neben dem Chromoxyd noch Bleisulfid enthalten. Sie werden mit Beizenfarbstoffen bei Siedetemperatur gefärbt; das Bleisulfid wird hierauf mittelst geeigneter Oxydationsmittel vorsichtig zu Bleisulfat oxydiert. Letzteres wird sodann durch Waschen in siedendem Wasser aufgelöst. Die auf diese Weise erzielten Bilder fallen befriedigend aus und weisen hinreichende Echtheitseigenschaften auf. Infolge der allzu langen und komplizierten Behandlung stößt dieses Verfahren auf viele Schwierigkeiten.

Es gibt übrigens nur eine kleine Anzahl von Beizenfarbstoffen, die bei diesem Verfahren Verwendung finden können. Die Mehrzahl derselben färben das Bild nicht.

Ein weiteres Verfahren wurde von mir ausgearbeitet, indem ich das Silber des photographischen Bildes in ein Gemisch von Bleichromat und Silberferrocyanid umsetzte. Durch Bügeln der so behandelten Stoffe bei einer genügend hohen Temperatur (120° zirka) wurde das Silberferrocyanid des Bildes zersetzt. Letzteres reagiert auf das Bleichromat in der Weise, daß es sich in ein Gemisch von Bleikarbonat und Chromoxyd umsetzte. Dieses Verfahren, trotzdem es in der Ausführung etwas einfacher ist als das vorhergehende, ergibt keine besseren Resultate.

Herstellung eines aus anderen Metalloxyden bestehenden Bildes und Färbung desselben mit Beizenfarbstoffen.

Andere Oxyde wurden an den Bildstellen erzeugt durch Verwendung folgender Reaktionen:

$$4\,Ag + 2\,Pb_3(FeCy_6)_2 = Ag_4(FeCy_6) + 3\,Pb_2(FeCy_6)$$
$$Ag_4(FeCy_6) + 3\,Pb_2(FeCy_6) +$$
$$+ 8\,MeCl_2 = 4\,AgCl + 6\,PbCl_2 + 4\,Me_2(FeCy_6).$$

Hierbei bedeutet «Me» ein zweiwertiges Metall, dessen Ferrocyanid im Wasser unlöslich ist. Ich ersetzte also das Silber des Bildes durch verschiedene Ferrocyanide, aus denen ich durch Einwirkung von Natronlauge vor oder während der Färbung die Metalloxyde herstellte. Letztere sind größtenteils fähig, Beizenfarbstoffe zu fixieren. Ich versuchte die Anwendung der Oxyde folgender Metalle: Kupfer, Kobalt, Nickel, Blei, Uran und Zink, welche teilweise ganz interessante Resultate ergeben. Es seien zum Beispiel folgende Färbungen angegeben:

Kupferlacke mit Naphtochromcyanin, Naphtochromviolett, Naphtochromblau (Ciba) und Ultracyanin, Ultracachou, Gallazolviolett (Geigy), Gallamin, Gallocyanin, Terracotta, Alizaringelb und andere.

Uraniumlacke mit Chromgelb R (Ciba), welches merkwürdigerweise schöne, blaue Töne ergibt, Naphtochromblau, Naphtochromviolett, Naphtochromcyanin (Ciba) und andere.

Bleilacke mit Alizarinrot S und anderen.

Kobaltlacke mit Nitrosofarbstoffen: Nitrosin, Ferrodruckgrün, Viridon und anderen.

Nickellacke weisen kein besonderes Interesse auf. Ebenso die Zinklacke.

Herstellung eines aus Ferrocyaniden bestehenden Bildes und Färbung desselben mit basischen Farbstoffen.

Die Ferrocyanide wurden nach den Reaktionen hergestellt, welche im vorhergehenden Abschnitt angeführt wurden.

Bekanntlich besitzen gewisse Ferrocyanide die Eigenschaft, basische Farbstoffe zu fixieren, wovon auch technisch Gebrauch gemacht wird.

Zum Beispiel wird Zinkferrocyanid in der Stoffdruckerei verwendet, indem der Stoff vorher mit löslichen Ferrocyaniden getränkt und getrocknet wird, um darauf mit verdickten Lösungen von basischen Farbstoffen, denen lösliche Zinksalze zugesetzt wurden, bedruckt zu werden. Cupriferrocyanid, von den Malern als «Van Dyck»-Braun bezeichnet, dient ebenfalls zur Fixierung der basischen Farbstoffe, nicht in der Stoffdruckerei, sondern

zur Herstellung von gefärbten Filmen oder Diapositiven, nach dem Verfahren von R. Namias, welches von der Uvachrom Gesellschaft m. b. H. (Dr. Traube) ausgebeutet wird.

Das Cupriferrocyanid bildet sich bekanntlich bei der sogenannten Kupfertonung oder Kupferverstärkung photographischer Silberbilder.

Ich versuchte, verschiedene Ferrocyanide auf Stoff zu erzeugen und mit basischen Farbstoffen zu färben. Um dies zu erreichen, ist es unbedingt notwendig, die schon vorher erwähnten Bedingungen einzuhalten, daß man nämlich von Silberbildern ausgeht, die aus kolloidem, die Faser färbendem Silber bestehen. Es gibt nur zwei Ferrocyanide, die annehmbare Resultate liefern: Das Cupriferrocyanid und das Uranylferrocyanid. Das Nickelferrocyanid liefert auch gute Resultate, die aber nicht mit Sicherheit zu erzielen sind. Zinkferrocyanid ergab mir nie gute Bilder.

Im Laufe meiner Versuche fand ich später ein Ferrocyanid, welches die basischen Farbstoffe bedeutend besser als das Cupriferrocyanid fixierte, nämlich das Cuproferrocyanid.

Herstellung photographischer Bilder aus Cuproferrocyanid und Färbung derselben mit basischen Farbstoffen.

Dieses Verfahren ist nicht nur im Versuchsstadium geblieben, sondern es stellt ein definitives Verfahren dar. Es ergibt Bilder, die sich durch ihre Leuchtkraft sowie durch ihre eigentümlich gute Licht- und Waschechtheit auszeichnen.

Man verfährt folgendermaßen:

1. Baumwollstoffe oder Viskose-Kunstseidenstoffe werden mit einem der oben schon erwähnten, lichtempfindlichen Gemische getränkt und im Dunkeln getrocknet.

2. Es wird gemäß den schon oben angegebenen Vorschriften und Vorsichtsmaßregeln kopiert.

Diese zwei Operationen stellen den photographischen Teil des Verfahrens dar. Es folgt nun die Vorbereitung zur Färbung, das heißt die Umsetzung des Silberbildes in ein Cuproferrocyanidbild und die Wiedergewinnung desselben. Diese Reaktionen werden in einer Färberei vorgenommen, und zwar mittels ähnlicher Maschinen, wie man sie für Eisfarben verwendet, nämlich durch aneinander gereihte Cüven. In diesen Maschinen befinden sich die Bäder in der nachstehenden Reihenfolge, so daß die Stoffbahn unmittelbar von einem zum andern läuft:

C ü v e 1: Wasser, welches dem Stoffe größtenteils die überschüssigen Silbersalze entzieht.

C ü v e 2: Verdünnte Salzsäure oder Kochsalzlösung, die dem Stoffe noch anhaftende Silbersalze in Silberchlorid umwandelt.

C ü v e 3: Spülwasser.

Cüve 4: Bleiferricyanidlösung, welche nach der schon angegebenen Gleichung das Silberbild in ein aus Silberferrocyanid bestehendes umwandelt.

Cüve 5: Spülwasser.

Cüve 6: Cuprichloridlösung, welche das ausgebleichte Bild als Cupriferrocyanidbild wieder hervorruft.

Cüve 7: Spülwasser.

Cüve 8: Fixiernatronlösung, welche das Silberchlorid, das noch im Stoffe haften blieb, auflöst. Aus diesem Bade wird mittelst Natriumsulfid das Silber als Silbersulfid wiedergewonnen.

Cüve 9: Spülwasser.

Cüve 10: Schwach alkalische Natriumsulfitlösung, welche das Cupriferrocyanidbild zu einem Cuproferrocyanidbild reduziert.

Cüve 11: Spülwasser.

Wenn der Stoff aus dieser Cüvenreihe herauskommt, sieht er vollständig weiß aus, da das Cuproferrocyanidbild so gut wie unsichtbar ist.

Aus der Cüve 1 wird mittelst Salzsäure oder Kochsalz 90% des Silbers als Silberchlorid wiedergewonnen und aus Cüve 8 werden noch 8% Silber als Silbersulfid regeneriert.

Zur Reduktion von Cupriferrocyanid verwendet man am vorteilhaftesten folgende Mischung:

Natriumsulfit	20 g
Natriumcitrat krist. . . .	5 g
Hydrochinon	0,01 g
Wasser	100 g

Hierbei wird vom Hydrochinon nur eine katalytische Wirkung ausgeübt. An Stelle des Hydrochinons kann auch eine Spur Kaliumferricyanid verwendet werden.

Das Cuproferrocyanidbild muß sofort nach der Herstellung gefärbt werden, da sich dasselbe innerhalb etwa 12 Stunden an der Luft wieder zu Cupriferrocyanid oxydiert.

Die Färbung geschieht auf einem gewöhnlichen «Jigger» bei 70° C mit 0,5 bis 1% Farbstoff (auf das Gewicht des Stoffes bezogen).

Als Farbstoffe können sämtliche basische Farbstoffe verwendet werden; ihre Lösungen müssen aber mit 1 bis 2%iger Essigsäure versetzt werden. Nach der Färbung wird der überschüssige Farbstoff, der dem Stoffe noch anhaftet, mittelst einer warmen Seifenlösung entfernt.

Die Bilder, welche man nach diesem Verfahren erzielt, besitzen eine große Leuchtkraft und Tiefe, sind vollkommen licht- und waschecht und von einer auf Stoff bis jetzt auf photographischem Wege noch nie erreichten Schönheit.

Die Fixierung der basischen Farbstoffe auf anorganischen Komplexverbindungen.

Die erhaltenen Ergebnisse veranlaßten mich, noch eine Reihe von Versuchen über die Fixierung der basischen Farbstoffe anzustellen, die ich in kurzen Zügen hier zusammenstelle:

Die basischen Farbstoffe werden von folgenden Verbindungen absorbiert, bzw. gefällt:

Die kolloidale Kieselsäure und die komplexen Silikate in feiner Verteilung.

Die Oxyde der sechswertigen Elemente der Chromreihe und deren Komplexverbindungen.

Die komplexen Cyanide.

Die Verbindungen des sechswertigen Schwefels und solche, die Schwefel im Komplex mit der Koordinationszahl sechs enthalten.

Am besten werden die basischen Farbstoffe von Komplexverbindungen mit der Koordinationszahl sechs fixiert.

Auf gefällter Kieselsäure werden sämtliche basischen Farbstoffe mehr oder weniger stark adsorbiert.

Kolloidale, dialysierte Kieselsäure verhält sich sehr verschieden, je nach dem Alter und je nach den Vorbereitungsbedingungen: frisch bereitetes (negativ geladenes) Kieselsäuresol fällt keinen basischen Farbstoff aus. Aelteres (positiv geladenes) Kieselsäuresol kann basische Farbstoffe quantitativ fällen. Ich konnte aber nie Farbstoffe des Triphenylmethans fällen. Sehr gut werden hingegen die Thiazine, die Oxazine und die Acridine gefällt. Die Zusammensetzung der Fällungen variiert sehr stark, je nach den Fällungsbedingungen: ob man z. B. Kieselsäurelösung in die Farbstofflösung oder ob man die Farbstofflösung in die Kieselsäurelösung hineingießt. Im ersten Falle erhält man farbstoffreichere Niederschläge. Auch die Konzentration der Kieselsäurelösung, diejenige der Farbstofflösung und das Alter der Kieselsäurelösung üben einen großen Einfluß auf die quantitative Zusammensetzung des Niederschlages aus. Der farbstoffreichste Niederschlag, den ich erhalten konnte, enthielt auf 1 Mol Methylenblau 20 Mol SiO_2.

Während sich der Farbstoff aus den Absorptionsprodukten auf gefällter Kieselsäure mit Pyridin sehr leicht quantitativ extrahieren läßt (diese Eigenschaft konnte ich vorteilhaft zur Reinigung von Farbstoffen verwenden), ist dies bei den Farbstoffällungen mit Kieselsäuresol nicht der Fall: der Farbstoff ist also dort bedeutend fester gebunden.

Eine wässerige Lösung von CrO_3 fällt die basischen Farbstoffe, ohne sie zu oxydieren und zu zersetzen. Die erhaltenen

Fällungen sind zum Teil sehr schön kristallisiert. Sie besitzen interessanterweise eine gewisse Löslichkeit in Benzol und in Toluol, wo die basischen Farbstoffe selbst bekanntlich gänzlich unlöslich sind. Die Fällungen der basischen Farbstoffe mit Chromsäure und mit Bichromaten wurden nicht weiter untersucht [3]).

Wolfram- und Molybdänsäure sowie ihre Salze und Komplexverbindungen (Silicomolybdate, Phosphowolframate usw.) geben bekanntlich mit sämtlichen basischen Farbstoffen sehr farbstoffreiche Niederschläge. Diese Lacke befinden sich im Handel unter dem Namen Fanalfarben und zeichnen sich durch besonders gute Lichtechtheit aus.

Die wasserlöslichen komplexen Cyanverbindungen geben im allgemeinen mit den basischen Farbstoffen sehr farbstoffreiche Niederschläge. Die erhaltenen Lacke sind aber unbeständig, besitzen eine sehr geringe Farbkraft und bronzieren leicht.

Selbst an und für sich beständige komplexe Cyanverbindungen wie Ferrocyankalium und Ferricyankalium liefern mit basischen Farbstoffen Niederschläge, die sich leicht unter Blausäureabspaltung zersetzen und jede Farbkraft verlieren.

Unlösliche Ferrocyanide färben sich oft mit basischen Farbstoffen nur unter ganz besonderen Bedingungen, die nicht immer leicht übersichtlich sind. Berlinerblau, Nickelferrocyanid, Kobaltferrocyanid färben sich nicht. Silberferrocyanid, Bleiferrocyanid und Zinkferrocyanid färben sich schlecht. Quecksilber und Kupferferrocyanid geben unter günstigen Bedingungen sehr farbstoffreiche Lacke.

Die Absorptionsfähigkeit der basischen Farbstoffe ist also nicht nur von der Natur des komplexen Säureradikals, sondern auch von dem dazugehörigen Kation abhängig. Wenn dieser selbst zur Bildung komplexer Säureradikale neigt, wird die Affinität für basische Farbstoffe gesteigert. Die basischen Farbstoffe können z. B. auch von gewissen Metallsalzlösungen gefällt werden, wie Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid usw.

Die Lichtechtheit der Fällungen basischer Farbstoffe mit komplexen Ferrocyaniden ist im allgemeinen sehr schlecht, wie die der Tannin-Brechweinsteinfällungen. Auffallend ist aber, daß die Lacke auf Kupferferrocyanid eine recht gute Lichtechtheit

---

[3]) Zur Feststellung, ob gewisse komplexe Chromoxyde in einer wässerigen Chromsäurelösung entstehen können, denen ein kolloidaler Zustand zuzuschreiben ist, machte ich einen elektrophorätischen Versuch unter dem Mikroskop. Ich beobachtete dabei, durch Zuhilfenahme eines Dunkelfeldparaboloidkondensors, daß eine reine Chromsäurelösung ultramikroskopische, positiv geladene Teilchen enthält die an die Kathode wandern; dort bildet sich eine Schale, die durch die ebenfalls dorthin wandernden Wasserstoffionen in eine metallische Schicht umgewandelt wird.

aufweisen. Es ist eine bekannte Tatsache, daß Kupferverbindungen die Lichtechtheit gewisser substantiver Färbungen erhöhen können, was auch technisch eine nicht zu unterschätzende Bedeutung erlangt hat. Welche Rolle die Kupferverbindungen hierbei spielen, ist heute noch rätselhaft.

Kupferferrocyanid färbt sich nicht immer mit basischen Farbstoffen: dies geschieht nur, wenn das Cupriferrocyanid sehr fein verteilt ist, wie in der Gelatineschicht kupfergetonter photographischer Bilder oder in der Cellulosefaser durch Ersatz von kolloidalem Silber nach meinem Stoffdruckverfahren. Die Färbetemperatur spielt auch eine gewisse Rolle dabei. Je näher man sich der Zersetzungstemperatur des Cupriferrocyanids nähert, desto leichter geschieht die Fixierung des Farbstoffes.

Um die Fixierung der basischen Farbstoffe auf Cupriferrocyanid näher und quantitativ betrachten zu können, unternahm ich eine Reihe von Fällungsversuchen, indem ich in einer Farbstofflösung gleichzeitig und unter ständigem Rühren eine Lösung von Kupfersulfat und eine solche von Ferrocyankalium zusammenfließen ließ. Dabei beobachtete ich folgendes:

Es können sehr große Farbstoffmengen mit Cupriferrocyanid gefällt werden, aber nur wenn die Zusammensetzung dieses Ferrocyanides der Formel $K_2Cu_3[Fe(CN)^6]_2$ entspricht. Sobald sich die Zusammensetzung der Formel $Cu_2[Fe(CN)^6]$ nähert, geht der größte Teil des Farbstoffes wieder in Lösung. Eine Kontrolle mit sauren Farbstoffen, z. B. Orange II, ergab umgekehrt, daß der Farbstoff bis zum Gleichgewicht der Formel $K_2Cu_3[Fe(CN)^6]_2$ in Lösung bleibt, aber dann größtenteils absorbiert wird, wie man sich der Formel $Cu_2[Fe(CN)^6]$ nähert.

Die Cuproferrocyanlacke der basischen Farbstoffe.

Die erhaltenen Lacke sind größtenteils als Pigmente unbrauchbar. Dies aus zwei Gründen: 1. wegen der Eigenfarbe des Cupriferrocyanids, 2. weil mehrere Farbstoffe anscheinend in Cupriferrocyanid versinken.

Beim Malachitgrün beobachtet man deutlich, daß die grüne Farbe im getrockneten Pigment gänzlich verschwindet. Man könnte annehmen, daß Malachitgrün hierbei in seine Leukoverbindung übergeht: diese Erscheinung wäre der reduzierenden Wirkung des zweiwertigen Eisens zuzuschreiben, welches dabei, teilweise durch Austritt aus seiner Zentralstellung, in den dreiwertigen Zustand übergeht. Daß im Absorptionsprodukt Leukomalachitgrün vorliegt, scheint auch durch die Tatsache bestätigt zu sein, daß das braune Absorptionsprodukt durch kurze Belichtung eine grünlichgraue Farbe annimmt. Leukomalachitgrün

oxydiert sich bekanntlich unter der Einwirkung des Lichtes zu Malachitgrün. (Am interessantesten ist nun die Erscheinung, daß, wenn man die braune Absorptionsverbindung mit Natriumsulfit behandelt, wohl im ersten Augenblick vollständige Entfärbung beobachtet wird; dies aber kurz darauf in eine intensive Grünfärbung übergeht. Die Farbe des Malachitgrün tritt dann mit voller Kraft zur Geltung. Die kräftige Farbe des basischen Farbstoffes kommt also erst durch Behandlung mit reduzierenden Mitteln zum Vorschein. Diese Erscheinung, die sich übrigens auch mehr oder weniger deutlich auf andere basische Farbstoffe erstreckt, ist vorläufig noch nicht zu deuten.

Durch eine Behandlung der Cupriferrocyanidpigmente mit Natriumsulfit und Kupfersulfat erhält man prächtig gefärbte Cuproferrocyanidpigmente. Am vorteilhaftesten fand ich die Zusammnesetzung $KCu_3[Fe(CN)^6]$ für die Herstellung dieser Pigmente. Natriumsulfit tritt nicht in die Molekel ein, sondern wirkt lediglich als Reduktionsmittel: man kommt mit theoretischen Mengen aus. Die Reduktion kann in der Kälte vorgenommen werden, wenn man etwas Hydrochinon als Katalysator zusetzt. In der Wärme (60°—70°) geht die Reduktion auch ohne Katalysator vonstatten. Die erhaltenen Pigmente besitzen eine gute Lichtechtheit, aber sie oxydieren sich leicht an der Luft und werden dabei stumpf.

Behandelt man dieselben während einigen Stunden in der Wärme (60°—70°) unter Zusatz von etwas Natriumcitrat in neutraler Lösung, so findet eine merkliche Stabilisation statt. Somit erhält man technisch verwertbare Farben, die sich durch besonders gute Lichtechtheit auszeichnen.

Quantitative Absorptionsbestimmungen führten mich zur Feststellung, daß diese Absorption in stöchiometrischen Verhältnissen stattfinden kann: daß also Additionsverbindungen vorliegen, die sich dadurch auszeichnen, daß sich aus ihnen kein Farbstoff mit Pyridin oder mit Alkohol extrahieren läßt. Diese Additionsverbindungen besitzen selbst noch eine gewisse Affinität für basische Farbstoffe, so daß man auf ihnen sogar eine doppelt so große Menge Farbstoff fixieren kann.

Die Affinität der basischen Farbstoffe zum Cuproferrocyanid ist den Aminogruppen zuzuschreiben, die um so aktiver sind, je stärker sie mit Gruppen belastet sind: in steigender Aktivität sind angeordnet: $—NH_2$, $—NH(CH_3)$, $—N(CH_3)^2$, $—N(C_2H_5)^2$. Jede Aminogruppe vermag 2 Mol Cuproferrocyanid zu binden: somit verbinden sich mit Malachitgrün 4 Mol Cuproferrocyanid, mit Kristallviolett 6 Mol Cuproferrocyanid.

Während bei den Farbstoffen des Triphenylmethans sich sämtliche Aminogruppen an der Bindung des Cuproferrocyanids beteiligen, ist dies bei den anderen basischen Farbstoffen nicht

der Fall: es finden bei diesen auch innere Absättigungen zwischen den Azin- oder Imid-Stickstoffen und den Amin-Stickstoffen statt. Der Stickstoff erscheint demnach überall als fünfwertig oder als dreiwertig mit zwei Nebenvalenzen. Dem Stickstoff wären demnach zwei Nebenvalenzen zuzuschreiben und nicht nur eine, wie man bisher annimmt.

Es sei hier an die frühere Beobachtung erinnert, daß nur die Farbstoffe von kolloidaler Kieselsäure gefällt werden können, die Azin, bzw. Imid-Stickstoffe enthalten. Die Triphenylmethanfarbstoffe, welche keine innere Absättigungen der Stickstoffnebenvalenzen aufweisen, werden nicht gefällt.

Verfolgt man analytisch den Vorgang der Stabilisierung der Cuproferrocyanidpigmente, so sieht man, daß das Eisen als Zentralatom nach und nach durch Kupferatome ersetzt wird und dabei im elektropositiven Teil der Molekel wandert. Diese Wanderung wird durch die Gegenwart von Citraten oder Tartraten begünstigt.

Das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Ferrocyaniden gegenüber den basischen Farbstoffen scheint demnach wenigstens zum Teil auf die Austauschfähigkeit zwischen dem Zentralatom im komplexen Anion und dem damit gebundenen Kation zu beruhen.

Bekanntlich kann auch Zinksulfit als Beizengrund für basische Farbstoffe in der Baumwolldruckerei dienen. Nach meinen Versuchen läßt sich Zinksulfit nur dann mit basischen Farbstoffen färben, wenn es durch Verkochen in komplexe Aquosulfite umgewandelt wurde.

In diesem Zusammenhang möchte ich noch erwähnen, daß die Färbung der Acetatseide mit basischen Farbstoffen nur dann möglich ist, wenn die Acetylcellulose Sulfacetate enthält, also nur dann, wenn SO_3H-Gruppen vorhanden sind. Dies ist immer der Fall, wenn die Acetylierung oder die Verseifung unter Zuhilfenahme von Schwefelsäurekatalysatoren vorgenommen wurde. Steigendem Schwefelsäuregehalt in der Acetylcellulose entspricht eine deutliche Zunahme der Affinität für basische Farbstoffe.

Literatur des II. Teils.

O. Ruff und V. Stein: B. 1901, 34, S. 1668.
M. Battegay et P. Braun: Bl. Mulh. 1926, S. 276.
A. Seyewetz: Bl. 1925, 37, S. 1222.
A. Seyewetz et Biot: Bl. 1902, 27, S. 747,
A. Seyewetz et Blanc: C.R. 1901.
Green, Cross und Bevan: B. 23, S. 3131.
A. Feer: D.R.P. 53,455.
Green, Cross und Bevan: D.R.P. 56,606.
Raph. Kögel: D.R.P. 302,786.
Kalle & Co.: D.R.P. 376,385, 376,998, 383,510, 386,433, 386,434, Schw. P. 103,906.
F. Oswald: Bl. Mulh. 1894, S. 264.
I. G. Farben: D.R.P. 449,539.
B.A.S.F.: D.R.P. 286,467, 289,878, 347,129.
O. N. Witt: Chemische Technologie der Gespinstfaser.
E. Chevreuil: Leçons de chimie appliquée à la teinture. Paris, 1829-1830.
René Clavel et Théophile Stanisz: Considérations sur la teinture de la soie artificielle dite à « l'acétate » (Revue gén. mat. color. 1923-1924).
Valentin Kartaschoff: La teinture de la soie en acétate de cellulose (Thèse). Bâle, 1926, Birkhäuser.
J. Duclaux: Les colloïdes. Paris, 1925, Gauthier-Villars.
H. Eichengrün: Kunstseide. Berlin, 1927, Springer.
R. Namias: Congrès de chimie appliquée, 1909, Londres.
J. M. Eder: Jahrbuch für Photographie und Reproduktionsverfahren für die Jahre 1915-1920. Halle, 1921, Knapp.
A. Seyewetz: Bull. Soc. Chim. de France, 1925.
Abel Caille: Chimie et industrie, 1926, N. 2.
Knecht: Berichte deut. chem. Ges., 1888-1889.
Vignon: Compt. rend., 1896, 1897, 1906.
J. Müller: Zeit, Färberei und Textil-Chemie, 1903.
Crum: Proc. philos. Soc. Glarcow., 1843.
J. Perrin: Jour. de chimie physique, 1904, 1905.
Uvachrom Ges. m. b. H.: Schw. Pat. 91,775, 91,776, 91,777, 91,347, 92,696.
Mario Michels: Bull. Mulh. 1927.
Mario Michels: Phot. Stoffdruckverf.: D.R.P. 441,150, 427,050, 441,690, 460,309.
Mario Michels: Lichtechte Pigmente: D.R.P. Anm. M 110,136, 111,097, 113,970, 120,382 (IV b/22 f).

CURRICULUM VITAE

Ich, Mario Michels, italienischer Staatsangehöriger, aus Antagnod d'Ayas (Valle di Aosta), wurde am 3. Dezember 1901 in Marburg a. d. Lahn geboren als Sohn von Robert Michels, Professor der Soziologie und Nationalökonomie und Gisela Michels, geborene Lindner, beide zurzeit in Rom wohnhaft.

Nach Absolvierung der Primarschule in Turin besuchte ich folgende Gymnasien: 1911 Massimo d'Azeglio in Turin, 1913 Principe di Napoli in Aosta, 1914 das Basler Gymnasium und 1916 das Ginnasio e Liceo Cantonale di Lugano, welch letzteres ich im Herbst 1920 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Hierauf studierte ich ein Jahr lang als Allievo Ingegnere Chimico Industriale an der Technischen Hochschule in Turin unter folgenden Professoren: G. Fubini (analisi matematica), E. Sannia (geometria analitica), C. Montemartini (chimica generale), A. Roccati (mineralogia) und C. Gelati (disegno ornamentale e geometrico).

Von 1922 an besuchte ich die Basler Universität als stud. phil. II und folgte den Vorlesungen und Uebungen der Herren Professoren: A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid und L. Zehnder.

Da mich finanzielle Gründe frühzeitig in die Praxis drängten, konnten sich seit 1924 meine Studien nur noch mit Unregelmäßigkeiten abwickeln. Zuerst betätigte ich mich selbständig auf dem Gebiete der photographischen Chemie; mein damals ausgeführtes photographisches Druckverfahren auf Stoff wurde 1927 von der Société Industrielle de Mulhouse mit einer Medaille ausgezeichnet (Prüfungskommission: Prof. Battegay, Dir. Stricker und P. Braun).

Von 1926—1927 arbeitete ich auf dem Gebiete der Acetylcellulose (Acetylierungsverfahren, Lacke und Firnisse, plastische Massen und Filme) sowie auf Lösungs- und Weichmachungsmittel im Dienste der Lonza A.-G. in Basel. In jene Zeit fällt meine anorganische Vorprüfung.

Im Jahre 1927—1928 arbeitete ich an der Fortsetzung meiner Studien (organisches Praktikum) und betätigte mich nebenbei als Mitarbeiter der Kunstseidefabrik Rhodiaseta mit Arbeiten über die Verseifung der Acetylcellulosefaser, Absorptionsbestimmungen von Aldehyden, hauptsächlich von Chloralhydrat auf Cellulosederivaten.

Von Neujahr 1929 bis im Winter 1932 führte ich zuerst die chemische Betriebsleitung der Kunstseidefabrik «Soieries de Strasbourg», eine Betätigung, die später auf Forschungs- und Versuchsarbeiten überging (service de recherches).

Im Sommer 1930 wurde ich nach Rußland gesandt, um die Leningrader Kunstseidefabrik «Pjatilietca» in Betrieb zu setzen (Leistungsfähigkeit: 6000 kg Seide pro Tag).

Von Rußland zurückgekehrt, beendigte ich die unter der Leitung von Herrn Prof. P. Ruggli begonnene Arbeit über die Bromierung der 1-Diazo-2-Oxy-Naphtalin-4-Sulfosäure.

Allen Professoren und Dozenten, an deren Vorlesungen und Uebungen ich während meines Studiums teilnahm, bin ich zu bleibendem Dank verpflichtet, insbesondere Herrn Prof. P. Ruggli, der durch sein wohlwollendes Interesse und seine wertvollen Anregungen meine Arbeit förderte.